

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

MAGALÍ APARECIDA SCHLEMER

**PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E ENCAPSULAMENTO NO
TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS
CONTENDO CROMO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2011

MAGALÍ APARECIDA SCHLLEMER

**PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E ENCAPSULAMENTO NO TRATAMENTO
E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS CONTENDO CROMO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

Co-orientador: Dr. Henrique Emilio Zorel Junior

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E ENCAPSULAMENTO NO TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS CONTENDO CROMO** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora 012B2 de 2011.

Fizeram parte da banca os professores:

Orientadora: Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

Co-orientador: Dr. Henrique Emilio Zorel Junior

Dra. Cristiane Regina Budziak Fukamachi

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Maristela, e minha irmã, Natalí, por apoiarem minhas escolhas e compreenderem minha ausência ao longo destes anos.

Ao meu namorado, Everton, pelo amor, companheirismo e dedicação a mim cedidos.

Aos orientadores, Raquel Dalla Costa da Rocha e Henrique Emilio Zorel Junior, pela ajuda e suporte durante a execução do trabalho.

Ao Luiz, marido da Professora Raquel, pela ajuda com os moldes utilizados no encapsulamento.

Ao Professor Valdir, da Coordenação de Engenharia Mecânica, pelo auxílio no momento de fundição dos materiais.

Ao Professor Luís Cesar Cassol, por permitir o uso do Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR como campo de pesquisa.

RESUMO

SCHLLEMER, Magalí A. Precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação de resíduos líquidos contendo cromo. 2011. 48f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

Este estudo teve objetivo tratar os resíduos líquidos oriundos da análise de determinação de matéria orgânica do Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR – Campus Pato Branco. Esse resíduo é altamente poluente por conter elevadas concentrações de cromo e ferro. Primeiramente, foi realizado estudo para precipitação dos metais em separado por meio de adição de hidróxido em pH determinado para cada metal e em seguida aplicado ao resíduo. Após o tratamento, os resíduos de cromo foram incorporados aos resíduos de vidraria, gerados pela quebra dos mesmos, em concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5% por meio de fundição com auxílio de um maçarico. Com as amostras vitrificadas, foi realizado ensaio de lixiviação para classificação do resíduo sólido, que, por lixiviar concentrações superiores ao permitido pela ABNT - NBR 10005, classifica-se como Classe I – Perigoso, em todas as concentrações incorporadas. O tratamento do resíduo foi eficiente, enquadrando-se nos padrões exigidos pela Resolução CONAMA 397/08, porém, necessita-se reavaliar o método de vitrificação.

Palavras-chave: Resíduos. Cromo. Ferro. Matéria orgânica.

ABSTRACT

SCHLLEMER, Magali A. Chemical precipitation and encapsulation in the treatment and disposal of liquid wastes containing chromium. 2011. 48f. Completion of course work (Bachelor of Chemistry), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

This study was intended to treat liquid waste derived from the determination analysis of organic matter of the Soil Laboratory UTFPR / IAPAR - Campus Pato Branco. This waste is highly polluting because it contains high concentrations of chromium and iron. First, the study was performed to separate the metals precipitation through addition of hydroxide at pH determined for each metal and then applied to the residue. After treatment, the chromium waste were incorporated into the glass waste generated by breaking them, in concentrations of 0.5%, 1.0% and 1.5% through casting with the aid of a blowtorch. With vitrified samples, leaching tests were performed for the classification of solid waste, which, by leaching concentrations above those allowed by ABNT - NBR 10005, is classified as Class I - Dangerous, at all levels incorporated. The treatment of the residue was efficient and it fits the standards required by Resolution CONAMA 397/08.

Keywords: Waste. Chromium. Iron. Organic matter

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de solubilidade em função do pH para as espécies de Cr^{3+}	27
Figura 2 – Resíduos de cromo e vidro moído homogeneizados nas concentrações: A - 0,0% Cr; B - 0,5% Cr; C - 1,0% Cr e D - 1,5% Cr	31
Figura 3 – Amostras sendo fundidas em maçarico (A e B) e amostras prontas nas suas diferentes concentrações.....	31
Figura 4 – Gráfico da remoção de ferro (%) em função do pH.....	32
Figura 5 – Etapas da precipitação do ferro: A – solução sem tratamento; B – solução com precipitado decantado; C – filtrado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$; D – solução após tratamento .	33
Figura 6 – Gráfico da remoção do cromo em função do pH.....	34
Figura 7 - Etapas da precipitação do cromo: A – solução sem tratamento; B – solução com precipitado decantado; C – filtrado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$; D – solução após tratamento	35
Figura 8 - Etapas do tratamento do resíduo: A – resíduo sem tratamento; B – resíduo em pH 7; C – filtrado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$; D – sobrenadante em pH 11; E – filtrado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$; E – resíduo após tratamento	36
Figura 9 – Filtrados de hidróxidos precipitados do resíduo: A – Óxido de ferro; B – Óxido de cromo	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características físico-químicas do cromo metálico	18
Tabela 2 – Características físico-químicas do cromo e seus principais compostos ..	19
Tabela 3 – Lançamento de efluentes em corpos receptores	22
Tabela 4 – Amostras e suas respectivas concentrações e massas correspondentes	30
Tabela 5 – Concentração de cromo após o tratamento	34
Tabela 6 – Resultado da análise do sobrenadante do tratamento do resíduo	37
Tabela 7 – Determinação da co-precipitação	38
Tabela 8 – Resultados do ensaio de lixiviação.....	38

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
CELA – Comissão Estadual de Laboratórios Agrônômicos
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
IAPAR – Instituto Agrônômico do Paraná
NBR – Norma Brasileira
PNMA – Política Nacional do Meio Ambiente
UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

% - porcentagem
[Cr(H₂O)₄Cl₂]⁺ - complexo tetraquodictlorocromo (III)
[Cr(H₂O)₅Cl]²⁺ - complexo pentaquoclorocromo (III)
[Cr(H₂O)₆]³⁺ - complexo hexaquocromo (III)
+1 - estado de oxidação monovalente
+6 - estado de oxidação hexavalente
aq - aquoso
CO₂ - gás carbônico
C_{org} - carbono orgânico
Cr - cromo
Cr(OH)₃ - hidróxido de cromo III
Cr(OH)₄⁻ - íon cromito
Cr⁺¹ - cromo monovalente
Cr⁺² - cromo bivalente
Cr₂O₃ - óxido de cromo IV
Cr₂O₇²⁻ - íon dicromato
Cr³⁺ - cromo trivalente
Cr⁶⁺ - cromo hexavalente
CrO - óxido de cromo II
CrO₃ - óxido de cromo III
CrO₄²⁻ - íon cromato
Cr_{total} - cromo total
Fe - ferro
Fe(CrO₂)₂ - mineral cromita
Fe(OH)₃ - hidróxido de ferro
Fe₂(SO₄)₃.5H₂O - sulfato férrico penta hidratado
Fe²⁺ - íon ferro II
Fe₂O₃ - óxido de ferro III
Fe³⁺ - íon ferro III
g.L⁻¹ - grama por litro
g/cm³ - grama por centímetro cúbico
g/mol - grama por mol
H⁺ - íon hidrogênio
H₂O - molécula de água
H₃O⁺ - íon hidroxônio
HCl - ácido clorídrico
HNO₃ - ácido nítrico
K₂Cr₂O₇ - dicromato de potássio
L - litro
mg.L⁻¹ - miligrama por litro
mg/kg - miligrama por quilograma
mL - mililitro
mmol.L⁻¹ - milimol por litro
mol.L⁻¹ - mol por litro
NaOH - hidróxido de sódio
n^o - número
°C - grau Celsius
p. - página
PbCrO₄ - crocoíta

pH – potencial hidrogeniônico
s - segundo
u - unidade de massa atômica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 METAIS PESADOS.....	16
3.2 CROMO.....	17
3.2.1 Histórico e características	17
3.2.2 Ocorrência e aplicações	18
3.2.6 Toxicologia	20
3.2.7 Legislação	21
3.3 RESÍDUOS E GESTÃO DE RESÍDUOS.....	23
3.3.2 A problemática dos resíduos gerados em laboratório	24
3.3.3 Resíduos gerados na quantificação de matéria orgânica no solo	25
3.4 MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE METAIS.....	26
3.4.1 Precipitação do cromo.....	26
4 METODOLOGIA	28
4.1 EFICIÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DO Fe^{3+} EM FUNÇÃO DO PH	28
4.2 EFICIÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DO Cr^{3+} EM FUNÇÃO DO PH.....	29
4.3 PRECIPITAÇÃO E TRATAMENTO DO RESÍDUO	29
4.4 ENCAPSULAMENTO DOS RESÍDUOS DE CROMO.....	30
4.5 ENSAIO PARA CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 EFICIÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DO Fe^{3+} EM FUNÇÃO DO PH	32
5.2 EFICIÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DO Cr^{3+} EM FUNÇÃO DO PH.....	33
5.3 PRECIPITAÇÃO E TRATAMENTO DO RESÍDUO	35
5.4 ENSAIO PARA A CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS.....	38
CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Por várias décadas a questão dos resíduos químicos gerados em laboratórios não foi tratada com a devida atenção, sendo esse subproduto ignorado. Na grande maioria das universidades (em especial nos institutos e departamentos de química), a gestão de resíduos gerados nas suas atividades rotineiras é inexistente, e devido à falta de fiscalização o descarte inadequado continua a ser praticado (SOARES, 2009).

Um dos maiores problemas no descarte inadequado dos resíduos gerados em laboratórios são os metais pesados, devido a sua periculosidade e toxicidade, tanto ao meio ambiente como ao ser humano pelo seu efeito cumulativo. Com isso, há necessidade de estudo para tratar ou recuperar os resíduos gerados na universidade.

Os resíduos provenientes de análises de solo apresentam características tóxicas, tendo em vista que contém metais pesados que podem permanecer por décadas no solo, podendo atingir o lençol freático, reservatórios, rios ou ainda ser absorvidos por plantas que posteriormente servirão de alimentos aos animais e ao homem (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

Tradicionalmente, a matéria orgânica do solo é determinada pelos laboratórios agrônômicos utilizando o princípio da combustão úmida, método conhecido como Walkley Black. Este método exige uma grande quantidade de reagentes e, por conseqüência, gera uma alta carga de resíduos poluentes a base de cromo.

De forma a evitar que resíduos contendo esse metal sejam descartados no meio ambiente algumas formas de tratamento foram desenvolvidas e relatadas. Na literatura encontram-se várias técnicas de tratamento de cromo presente em resíduos líquidos, dentre as quais se destacam a precipitação química, a retenção em resinas de troca iônica, a adsorção em carvão ativado, a biossorção do cromo em cascas de arroz, a adsorção de cromo utilizando fibras de coco e vários outros como redução eletroquímica, osmose reversa e extração por solventes. O grande número de técnicas citadas, longe de englobar todas as possibilidades, reforça a atual relevância dos procedimentos de tratamentos de resíduos (GIOVANNINI et al., 2007).

Ao mesmo tempo, outro resíduo freqüentemente gerado nos laboratórios são restos de vidrarias originárias da quebra destes materiais. Ressalta-se que não há uma destinação especial para esses materiais, sendo comum o envio para reciclagem.

Recentemente surgiram trabalhos que preconizam a imobilização de metais em material vítreo, o que possivelmente permitiria a destinação concomitante de ambos os resíduos (resíduos químicos e vidros). A vitrificação é uma das melhores opções tecnológicas para imobilização de resíduos, visando à obtenção de um produto que não ofereça qualquer risco. A técnica consiste em agregar aos vidros, resíduos sólidos (como o cromo) que possam conferir coloração a esse material. Assemelha-se, portanto, ao método de incorporação em matriz de cimento, bastante eficiente para metais pesados, como relatado na literatura (DELBIANCO, 2007).

Diante do exposto, aproveitando-se das facilidades oferecidas pelo Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR, a proposta desse trabalho foi investigar a eficiência das técnicas de precipitação química e encapsulamento, visando estabelecer uma destinação conjunta de resíduos contendo cromo e vidrarias quebradas gerados em atividades de ensino, pesquisa e prestação de serviços.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar a eficiência das técnicas de precipitação química e encapsulamento visando estabelecer uma possível destinação conjunta de resíduos contendo cromo e vidrarias quebradas gerados em atividades de ensino, pesquisa e prestação de serviços do Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR.

2.2 Objetivos específicos

- Diagnosticar a geração dos resíduos contendo cromo no Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR;
- Separar os íons Cr^{3+} e Fe^{3+} presentes nos resíduos líquidos;
- Precipitar os íons Cr^{3+} e Fe^{3+} presentes nos resíduos líquidos na forma de hidróxido;
- Calcinar os resíduos precipitados de Cr^{3+} e Fe^{3+} na forma de hidróxido para obtenção do óxido;
- Incorporar o resíduo de Cr^{3+} nas vidrarias inutilizadas do laboratório;
- Verificar a lixiviação do resíduo incorporado à vidraria.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Metais pesados

Os metais são quimicamente classificados como elementos que conduzem eletricidade, têm brilho característico, são maleáveis e dúcteis. A partir dessa definição muitos elementos podem ser descritos e considerados metais. Devido a esse fato existe uma necessidade de subdividir os metais em diferentes classes químicas, onde se deve considerar suas propriedades e características (DUFFUS, 2002).

Alguns autores afirmam que o termo metal pesado designa elementos químicos que possuem peso específico maior que 5 g/cm^3 ou número atômico maior que 20. Entretanto, esta expressão é comumente usada para elementos químicos que contaminam tanto o ser humano como o meio ambiente, podendo ser metais, semimetais ou até mesmo não metais (GUEDES, 2000). Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais, como o cromo, o cobre e o manganês, que realizam diversas funções em nosso organismo. Porém níveis excessivos esses elementos podem ser extremamente prejudiciais à nossa saúde (NOVAIS, 2000).

Outros metais pesados como o mercúrio, chumbo e cádmio não possuem nenhuma função no organismo e a sua acumulação pode provocar graves problemas, afetando vários órgãos e alterando os processos bioquímicos. Os efeitos cumulativos desses metais podem ser encontrados em solos, plantas, corpos d'água (subterrâneas ou superfícies) e animais, acarretando problemas ao longo da cadeia alimentar, devido à bioacumulação (TSUTIYA, 1999).

A bioacumulação é um processo que ocorre quando um elemento ou composto químico se acumula em elevadas concentrações nos organismos. O processo pode ocorrer diretamente a partir do meio ambiente, ou indiretamente, quando ocorre por meio de alimentação, em especial em ambientes aquáticos. A exposição de um ser vivo aquático a uma água contaminada por metais pesados pode provocar a absorção pelo organismo, e posteriormente, ao servir de alimento a seres de um nível trófico superior, contaminação desse outro organismo, fazendo com que o contaminante suba na cadeia alimentar. À medida que se sobe no nível trófico, se aumenta a quantidade de metal pesado acumulado no ser vivo, uma vez

que este, além dos compostos que o seu organismo já absorveu, vai ainda concentrar os que provêm da alimentação (MOTA, 1995).

Laboratórios de ensino, pesquisa e prestação de serviços se enquadram no grupo de geradores de resíduos contendo metais pesados e podem vir a se tornar poluidores se encararem de maneira não criteriosa o tratamento e descarte desses resíduos, que mesmo em pequenas quantidades podem gerar em longo prazo contaminações com teores elevados desses metais nos diversos compartimentos ambientais (ABREU, 2002).

3.2 Cromo

3.2.1 Histórico e características

Em 1761, Johann Gottlob Lehmann encontrou na atual Rússia um mineral de cor laranja avermelhada que denominou de “chumbo vermelho da Sibéria”. Alguns anos mais tarde, o químico francês Louis-Nicholas Vauquelin descobriu que esse mineral era a crocoíta (PbCrO_4), e a partir dele era possível produzir o óxido de cromo (CrO_3), reagindo com ácido clorídrico (HCl) seguido de aquecimento. Em 1798, Vauquelin descobriu que se podia isolar o cromo aquecendo o óxido em um forno de carvão (SILVA; PEDROSO, 2001).

Seu nome deriva do grego “chroma”, que significa “cor”, devido às diferentes colorações dos compostos de cromo. Após Vauquelin descobrir que esse composto era o responsável pela coloração de várias pedras preciosas (como a esmeralda), o químico alemão Tassaert encontrou cromo em um novo minério chamado cromita [$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$], que hoje é uma importante fonte de cromo (WEBELEMENTS, 2010).

O cromo é um metal cinza aço, com forma cristalina cúbica de corpo centrado possuindo número atômico 24 e massa atômica 51,996u, com quatro isótopos estáveis. Se encontra no grupo 6 da classificação periódica dos elementos. É inodoro, com pontos de ebulição e fusão de aproximadamente 2671 °C e 1907 °C, respectivamente. Sua densidade é de 7,14 g/cm³ e apresenta boa solubilidade em bases e ácidos fortes (HSDB, 2002).

A Tabela 1 apresenta as principais características físico-químicas desse metal.

Tabela 1 – Principais características físico-químicas do cromo metálico

Grandeza	Valor	Unidade
Massa específica do sólido	7140	kg/m ³
Ponto de fusão	1907	°C
Calor de fusão	20,5	kJ/mol
Ponto de ebulição	2671	°C
Calor de vaporização	350	kJ/mol
Eletronegatividade	1,66	Pauling
Estados de oxidação	+6 +3 +2 0	-
Resistividade elétrica	12,7	10 ⁻⁸ Ωm
Condutividade térmica	94	W/(m°C)
Calor específico	448	J/(kg°C)
Coeficiente de expansão térmica	0,49	10 ⁻⁵ (1/°C)
Coeficiente de Poisson	0,21	-
Módulo de elasticidade	279	GPa
Velocidade do som	5940	m/s
Estrutura cristalina	cúbica de corpo centrado	

Fonte: Pimentel, 2003

3.2.2 Ocorrência e aplicações

O metal apresenta-se em diferentes estados de oxidação (de +1 a +6), mas apenas os estados trivalente e hexavalente são comuns, sendo os estados de oxidação bivalente e tetravalente de menor importância. O íon Cr⁺¹ é raramente observado, havendo dúvidas sobre sua existência, exceto quando estabilizado em complexos (RUSSEL, 1994; LEE, 1991).

O íon Cr²⁺ ou cromoso é derivado do óxido de cromo (II) (CrO). Estes íons formam soluções de cor azul. Os íons Cr²⁺ são um tanto instáveis, já que são fortes agentes redutores. O oxigênio atmosférico oxida-os facilmente a íons Cr³⁺ (LEE, 1999).

Os íons Cr³⁺ ou crômicos são estáveis e derivados de trióxido de dicromo (Cr₂O₃). Em solução eles são verdes ou violetas. Nas soluções verdes, o complexo pentaquoclorocromo (III) [Cr(H₂O)₅Cl]²⁺ ou o complexo tetraquodoclorocromo (III) [Cr(H₂O)₄Cl₂]⁺ está presente (o cloreto pode ser substituído por um outro cátion monovalente), enquanto que nas soluções violetas o íon hexaquocromo (III) [Cr(H₂O)₆]³⁺ está presente (VOGEL, 1981).

Nos ânions cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), o cromo é hexavalente com um estado de oxidação de +6. Esses íons são derivados do trióxido de cromo (CrO_3). Os íons cromato são amarelos enquanto que os dicromatos têm cor laranja (VOGEL, 1981).

A tabela 2 apresenta as características dos principais compostos formados por cromo.

Tabela 2 – Características físico-químicas do cromo e seus principais compostos

Propriedades físico-químicas	Cromo metálico	Óxido de cromo (III)	Óxido de cromo (VI)	Cromato (VI) de potássio	Dicromato (VI) de potássio
Fórmula Molecular	Cr	Cr_2O_3	CrO_3	K_2CrO_4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Massa molecular (g/mol)	51.996	151.99	99.99	194.20	294.19
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	1857	2266	196	968.3	398
Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	2672	4000	Decomposição	Decomposição	Decomposição
Densidade relativa (g/cm^3)	7.19	5.21	2.70	2.732	2.676
Solubilidade em água (% massa)	Insolúvel	Insolúvel	62,41	39,96	11,7
Cor	Metálico	Verde	Vermelho	Amarelo	Vermelho

Fonte: Silva, Pedroso (2001) apud Heckmann (2010)

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeira e névoas vulcânicas. O composto de maior abundância é o minério cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) e aproximadamente metade da produção mundial é extraída na África do Sul. Seus depósitos resultam da cristalização do mineral no processo de resfriamento do magma. Dentro de rochas ígneas, o cromo também pode ocorrer na forma de espinélio, um mineral altamente complexo formado em sua forma básica de magnésio e alumínio. Contudo, algumas reações podem ocorrer e o magnésio pode ser substituído pelo Fe^{2+} e o alumínio por Cr^{3+} , ambos em proporções variáveis. Grandes variações na quantidade total e relativa das espécies de Cr e Fe na rede cristalina podem ocorrer em diferentes depósitos de cromita (SAMPAIO et al., 2005).

O cromo foi empregado principalmente como corante em pinturas. No final do século XIX começou a ser utilizado como aditivo em aço para aumentar a resistência à corrosão e em processos de cromagem. Atualmente, em torno de 85% do cromo consumido é utilizado em ligas metálicas e o restante emprega-se diretamente como material refratário e na indústria química para a obtenção de diferentes compostos de cromo (RODRIGUES, 2007).

3.2.6 Toxicologia

O Cr^{3+} é um mineral essencial no metabolismo do homem e faz parte do centro de biomoléculas que se encontram em pequeníssimas quantidades em nosso organismo. Sua principal função está relacionada ao metabolismo da glicose, do colesterol e de ácidos graxos. Nosso cérebro se nutre de glicose, e sem este alimento, nossa mente sofre sérios distúrbios. Se nosso corpo não pode metabolizar glicose, nosso fígado não pode produzir glicogênio, que é a energia de nossos músculos (GOMES, 2005).

Os alimentos podem ser uma fonte de cromo na quantidade necessária ao nosso organismo. Uma criança sadia terá a quantidade necessária de cromo até os dez anos de idade, após este período o organismo necessita ingerir cromo. Porém, se houver excesso na dosagem há o risco da toxicidade, pois o organismo somente absorve a quantidade necessária (GIANNETTI et al, 2011).

Ao analisar a toxicidade do cromo, deve-se lembrar que seus efeitos estão relacionados com o estado de oxidação. Dentre os vários estados de oxidação do cromo, apenas a forma trivalente e hexavalente possuem interesse na saúde humana. O Cr^{3+} e o Cr^0 não apresentam carcinogenicidade para humanos. No entanto, o Cr^{6+} apresenta elevada toxicidade e encontra-se na classificação de compostos carcinogênicos para humanos. Sua absorção pelo organismo ocorre de várias formas, mas a principal ocorre pela via respiratória (IARC, 1997).

Os efeitos tóxicos em indivíduos expostos ocupacionalmente a elevadas concentrações de cromo, particularmente Cr^{6+} , incluem ulceração e perfuração de septo nasal, irritação do trato respiratório, possíveis efeitos cardiovasculares, gastrintestinais, hematológicos, hepáticos e renais, além do risco elevado de câncer pulmonar (SILVA; PEDROZO, 2001).

Além de problemas decorrentes do contato com o Cr^{6+} , a espécie pode acumular-se no organismo. Estudos realizados pela OMS - Organização Mundial de Saúde revelam que o Cr^{6+} causou vários danos genéticos em testes de mutagenicidade de curto prazo, incluindo danos no DNA. O estudo revela ainda que doses superiores a 10 mg/kg de Cr^{6+} são suficientes para afetar o trato gastrointestinal, os rins e o sistema hematológico, e que a dose letal em adultos é de 50 a 70 mg/kg de peso corpóreo para cromatos (WHO, 1988).

Segundo Benite (2007) apud Heckmann (2010), as espécies carregadas negativamente, como os íons sulfato, entram na célula por um sistema específico denominado transporte de ânions. Uma vez dentro da célula, o ânion é reduzido e liga-se a um componente celular para sua difusão no meio. O cromo é celularmente internalizado pelo sistema de transporte de ânions. O íon metálico é difundido para dentro do plasma, onde se liga ao DNA e sofre uma redução para Cr^{3+} . Pela simples transferência de elétrons ocasionada pela redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} , a toxicidade é extremamente reduzida. Esta diminuição na toxicidade, onde o metal passa de um agente carcinogênico para um mineral essencial, ocorre devido à mudança na geometria. Essa mudança foi relacionada diretamente à mudança de toxicidade, pois o cromato tem a mesma geometria tetraédrica dos íons sulfato, os quais podem entrar e sair livremente através das membranas celulares sem causar efeitos danosos; os cromatos, entretanto, podem afetar o DNA e produzir alterações genéticas.

Assim, ao ser reduzido a Cr^{3+} , cuja estrutura é octaédrica, as interações são radicalmente diferentes da estrutura do Cr^{6+} , diminuindo enormemente a sua toxicidade (HECKMANN, 2010).

3.2.7 Legislação

A legislação ambiental brasileira consiste de um conjunto de normas e regras com o intuito de disciplinar a atividade humana sobre o meio ambiente. Inicialmente, consideravam-se fontes de poluição apenas emissões industriais que não estivessem de acordo com os parâmetros estabelecidos pelas leis e normas técnicas. Em 1981, com a criação da Lei nº 6.938, introduziu-se uma grande diferença conceitual de poluição. Essa lei ficou conhecida como PNMA - Política

Nacional do Meio Ambiente, instituindo que não existiam mais emissões poluidoras toleráveis e garantindo a legitimidade ao Ministério Público em atuar na defesa do meio ambiente (LEGISLAÇÃO AMBIENTAL, 2007).

Para efetivar uma política nacional ambiental, surgiu o CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, onde o seu objetivo principal é regular o uso dos recursos naturais. O CONAMA já criou inúmeras resoluções, entre elas a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais, além de estabelecer as condições e padrões de lançamento de efluentes. Essa resolução tem influencia direta nas atividades rotineiras de laboratórios de química, pois ao utilizar um reagente qualquer e gerar algum tipo de resíduo, este efluente só poderá ser descartado, caso obedeça a padrões de segurança estabelecidos por esta Resolução (BRASIL, 2006).

A Tabela 3 apresenta o limite máximo em mg.L^{-1} estabelecido pela Resolução nº 397, de 3 de abril de 2008, que restringe os valores máximos aceitáveis que eram estabelecidos pela Resolução 357/05, para o lançamento de determinados metais em corpos receptores, de forma que possam ser descartados sem prejudicar o meio ambiente (BRASIL, 2008).

Tabela 3 – Lançamento de efluentes em corpos receptores

LANÇAMENTO DE EFLUENTES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO (mg.L^{-1})
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Boro total	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cianeto total	1,0
Cobre dissolvido	1,0
Cromo hexavalente	0,1
Cromo trivalente	1,0
Ferro dissolvido	15,0
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Nitrogênio amoniacal total	20,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0

Fonte: Brasil, 2008.

Com relação ao cromo, a resolução estabelece que os efluentes desta natureza somente possam ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos

receptores quando os teores de cromo hexa e trivalente forem inferiores a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente (BRASIL, 2008).

3.3 Resíduos e gestão de resíduos

Em geral, a sociedade observa como fatores impactantes ao meio ambiente apenas as atividades que geram grandes quantidades de resíduos. Como consequência, temos uma legislação fiscalizadora apenas das atividades atuantes como grandes geradoras de resíduos. Desta forma, pequenos geradores, como laboratórios de ensino, pesquisa e prestação de serviços, são considerados como não impactantes, e raramente fiscalizados quanto ao descarte de seus resíduos químicos. Embora produza uma pequena quantidade de resíduos, se gerenciados de maneira incorreta, podem acarretar danos ambientais (PACHECO, 2003; JARDIM, 1993).

Segundo a NBR 10004:2004, resíduo é “todo material considerado sem utilidade por seu possuidor ou usuário” e classifica-se em três categorias (ASSOCIAÇÃO..., 2004):

- Resíduos classe I – perigosos: quando apresentar, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade ou patogenicidade, risco à saúde pública ou ao meio ambiente, provocando mortalidade, incidência de doenças, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.
- Resíduos classe II – não perigosos: nesta classe enquadram-se os resíduos classe II A e classe II B.
 - Classe II A – não inertes: aqueles resíduos que não fazem parte das classes I ou II B. Apresentam propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;
 - Classe II B – inertes: aqueles que não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água.

Além dessa classificação, os resíduos podem ser caracterizados como:

- Ativos: gerados continuamente, fruto das atividades rotineiras dentro da unidade geradora;

- Passivos: constituem todo aquele resíduo estocado, via de regra não caracterizado, aguardando destino final.

A grande maioria das unidades geradoras de resíduos no Brasil não possui o passivo. Se por um lado a inexistência deste estoque muito facilita na implantação de um programa de controle de resíduos, por outro lado mostra a realidade com que os resíduos sempre foram tratados. Levando-se em conta o grande número de pequenos geradores de resíduos existentes em nossa sociedade, metais pesados, solventes halogenados, radioisótopos e material infectante, a premissa de que estas atividades dispensam um programa de gerenciamento de resíduos não procede (AFONSO, 2002).

A implantação de um programa de gerenciamento de resíduos em um laboratório deve ter como objetivo a recuperação, tratamento ou eliminação de forma adequada dos resíduos, sempre baseada em ações e procedimentos que além de melhorar as condições de trabalho e implantar qualidade e gestão ambiental, também satisfazem os requisitos para a aplicação de boas práticas laboratoriais.

3.3.2 A problemática dos resíduos gerados em laboratório

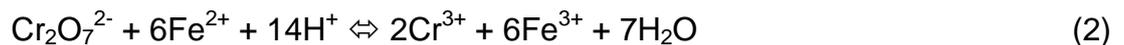
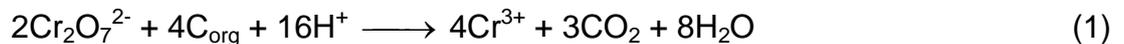
Para retratar-se diretamente o problema dos resíduos químicos especificamente, deve-se considerar que a química é uma das ciências que mais trouxe benefícios para a sociedade, principalmente nos últimos tempos. Entretanto, um dos questionamentos mais graves relacionados ao uso inadequado da química refere-se aos danos e riscos ambientais causados pela geração de resíduos. Os resíduos químicos compreendem uma infinidade de compostos gerados nas mais variadas atividades industriais e laboratoriais do ramo. Estes resíduos merecem uma preocupação especial devido à complexidade dos seus compostos, e principalmente por apresentarem vários níveis de toxicidade, sendo eles de características físico-químicas ou bioquímicas, muito distintos em sua complexidade de geração (PEREIRA, 2008).

Em um estudo efetuado sobre a geração de resíduos químicos em laboratórios de análises e pesquisas na área química, a quantidade da geração dos mesmos apresenta índices desprezíveis comparados às indústrias de grande porte.

Segundo Zancanaro e Lannes (2006), se considerar a quantidade de geração de resíduos industriais, os resíduos de instituições de pesquisa aparentam ser insignificantes. A grande diferença entre gerenciar resíduos industriais e resíduos de laboratórios está na forma de tratamento e disposição final. O grande problema destas formas de geração é a composição variada e inconstante que apresentam. As propriedades químicas dos resíduos mudam constantemente dificilmente encontra-se um método padrão e eficaz para o seu tratamento.

3.3.3 Resíduos gerados na quantificação de matéria orgânica no solo

Os laboratórios agrônômicos, em geral, determinam o teor de carbono orgânico total do solo e, a partir desse resultado, obtém a matéria orgânica do solo admitindo-se que esta contém 58% de carbono. O principal método utilizado para essa determinação é o da combustão úmida, onde o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é reduzido por compostos de carbono orgânico (equação 1) e, em seguida, determinado o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que não reduziu, através de titulação de oxirredução com Fe^{2+} (equação 2) (Nelson e Sommers, 1996).



O método utilizado pelos laboratórios pertencentes à rede CELA-PR (Comissão Estadual de Laboratórios de Análises Agrônômicas do Paraná) é o proposto por Walkley-Black, descrito por Allison (1965), com alguns ajustes para a rotina dos laboratórios. Segundo estimativas da rede CELA-PR cerca de 200.000 amostras de solos são analisadas por ano no estado, fato que gera um resíduo poluente muito grande, em função dos reagentes tóxicos utilizados, especialmente o cromo. O grande desafio dos laboratórios é destinar aos resíduos contaminantes remanescentes dos processos químicos. Nesse contexto, alguns laboratórios têm buscado alternativas para tratamento e purificação dos resíduos e outros apenas os armazenam.

3.4 Métodos para remoção de metais

Metais pesados são constantemente lançados nos ambientes aquáticos provenientes de várias fontes. O processo convencional de tratamento aplicado à remoção de íons de metais pesados em líquidos é baseado na precipitação química. Porém, outros métodos podem ser utilizados, como a troca iônica, a osmose reversa e a eletrodialise (FRANCISHETTI, 2004)

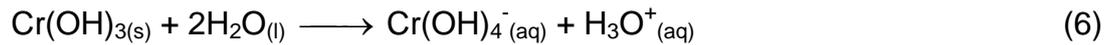
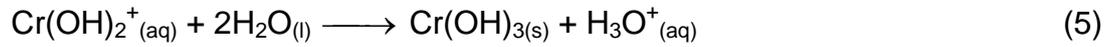
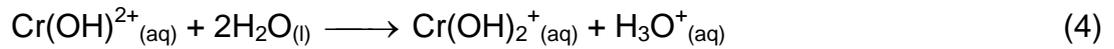
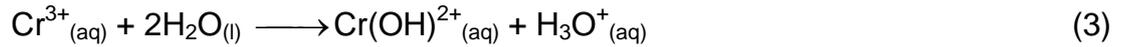
Em relação ao cromo, os métodos mais convencionais de tratamentos, são os de redução/precipitação, troca iônica, recuperação eletrolítica, extração por solventes e flotação. Estudos têm sido desenvolvidos utilizando adsorção, osmose reversa, eletrodialise, ultrafiltração, biossorção e biorredução enzimática. Estes métodos, entretanto, são caros e demandam grandes quantidades de energia e reagentes químicos, sugerindo, assim, métodos alternativos (DALCIN, 2009).

Uma das formas mais utilizadas para a remoção de Cr^{6+} de efluentes é através da precipitação. Um precipitado é uma substância que se separa de uma solução, formando uma fase sólida. O precipitado por ser cristalino ou coloidal pode ser removido através da filtração ou centrifugação. Forma-se um precipitado quando a solução se torna saturada com uma substância em particular (VOGEL, 1981).

O uso de hidróxido de sódio é um método comum em laboratórios de rotina. A precipitação de metais é o principal método utilizado por instituições, devido à praticidade e por não exigir equipamentos sofisticados. O método é, basicamente, dividido em duas etapas. Primeiramente, faz-se a redução do Cr^{6+} para o Cr^{3+} , em pH baixo, seguida da precipitação do Cr^{3+} com adição de base (GROMBONI, 2010).

3.4.1 Precipitação do cromo

As reações de precipitação do Cr^{3+} começam com a hidratação do cátion, seguida de reações secundárias até a formação do hidróxido de cromo $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ (equações 3, 4 e 5). Em condições extremas de pH, ocorre a formação do íon cromito, solúvel (equação 6) (FRANCO, 2008).



Analisando as equações 3 a 6, observa-se a influência do pH. O $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é predominantemente sólido para valores de pH que variam da região ácida, adentrando na faixa alcalina, até o ponto onde a espécie $\text{Cr}(\text{OH})_4^{-}$ aumenta a solubilidade do Cr^{3+} . É possível observar também que, para a faixa de pH de 6,0 a 11,0, o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ possui comportamento anfótero e a concentração de Cr^{3+} livre mantêm-se em torno de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (aproximadamente $5,2\mu\text{g.L}^{-1}$), devido a sua baixa solubilidade em água. Isto pode ser verificado na figura 1 (FRANCO, 2008 apud HECKMANN, 2010).

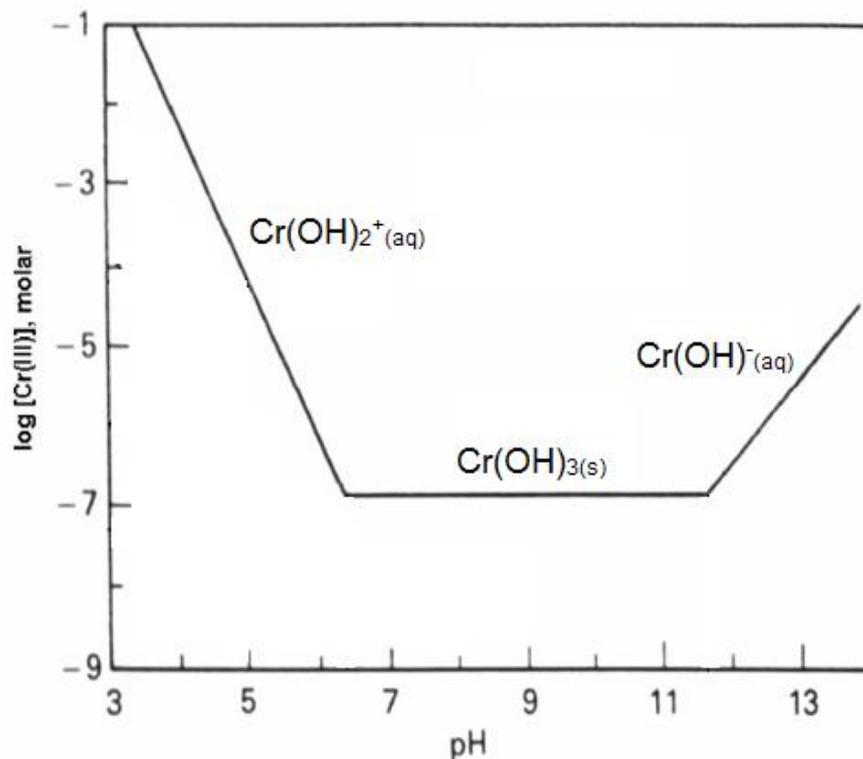


Figura 1 – Diagrama de solubilidade em função do pH para as espécies de Cr^{3+}
Fonte: Adaptada de Franco (2008) apud Heckmann (2010).

4 METODOLOGIA

O resíduo a ser tratado é oriundo da análise de determinação de matéria orgânica do solo, realizado na rotina do Laboratório de Solos UTFPR/IAPAR. O laboratório realiza em torno de 1500 análises mensais, gerando um volume de aproximadamente 180 litros/mês de resíduo. Por conter concentrações acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 397/08, estimadas em 22 g.L^{-1} de Cr^{3+} e $7,9 \text{ g.L}^{-1}$ de Fe^{3+} , esses resíduos não devem ser descartados antes de um tratamento adequado (BRASIL, 2006).

O objetivo desse trabalho, além de tratar o resíduo em questão, é de incorporar o cromo obtido do tratamento em resíduos de vidrarias. Sendo assim, necessitou-se realizar um estudo da eficiência da precipitação em função do pH, tanto do ferro quanto do cromo, visando estabelecer o melhor intervalo de pH para a precipitação dos metais em separado antes de aplicar esse tratamento no próprio resíduo, de forma a evitar a co-precipitação.

Após determinar o melhor pH para precipitação do metal, estes foram aplicados no resíduo e os sólidos obtidos passaram por calcinação para obtenção de seus óxidos. Os resíduos de cromo foram incorporados à vidraria e passaram por ensaio de lixiviação que determinou se houve a fixação dos resíduos. Os itens que seguem abaixo especificam detalhadamente cada etapa desenvolvida.

4.1 Eficiência da precipitação do Fe^{3+} em função do pH

A fim de determinar o melhor intervalo de pH para precipitação do Fe^{3+} preparou-se uma solução de concentração 10 g.L^{-1} deste íon, a partir de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sulfato férrico penta-hidratado).

Dessa solução, tomaram-se alíquotas de 50 mL em béqueres numerados de 2 a 13, cujos números correspondiam aos valores de pH, ajustados com $\text{NaOH } 10 \text{ mol.L}^{-1}$, que refere-se ao processo de precipitação química, conforme equação 7. Após o ajuste do pH, as alíquotas foram filtradas e o sobrenadante passou por determinação de Fe em espectrofotômetro de absorção atômica.

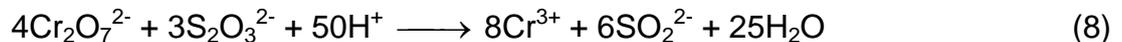


4.2 Eficiência da precipitação do Cr³⁺ em função do pH

Similarmente ao procedimento adotado para Fe³⁺, foi realizada uma curva de precipitação do íon Cr³⁺ em função do pH. Para tal, preparou-se uma solução de concentração 10 g.L⁻¹ de Cr⁶⁺ a partir da diluição do reagente K₂Cr₂O₇ (dicromato de potássio).

Segundo Vogel (1981), a precipitação só ocorre no estado trivalente, portanto necessitou-se recorrer a adição de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃.7H₂O) para reduzir o Cr⁶⁺ para Cr³⁺, em pH 1 (equação 8). Para isso, ajustou-se o pH com HCl (ácido clorídrico) 5 mol.L⁻¹, adicionou-se a massa necessária de S₂O₃²⁻ para reduzir 10 g de Cr⁶⁺ e então completou-se o volume para 1000 mL.

Dessa solução, tomaram-se alíquotas de 50 mL em béqueres numerados de 2 a 13, números estes que correspondem ao valor de pH ajustado com NaOH 10 mol.L⁻¹, que refere-se ao processo de precipitação química conforme equação 9. Após o ajuste do pH, as alíquotas foram filtradas e o sobrenadante passou por determinação de Cr_{total} pelo método da difenilcarbazida, seguindo a NBR 13740 (ASSOCIAÇÃO..., 1996).



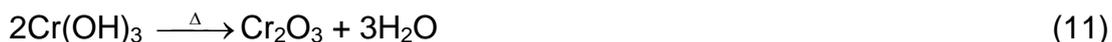
4.3 Precipitação e tratamento do resíduo

A partir da análise dos resultados obtidos da eficiência da precipitação dos íons Fe³⁺ e Cr³⁺, foi possível determinar a melhor faixa de pH para precipitação em separado dos metais em questão, visando uma menor co-precipitação.

Dessa forma, o pH do resíduo foi ajustado para o valor de precipitação do Fe³⁺ que obteve a maior eficiência, seguido de filtração. O filtrado de Fe(OH)₃ foi calcinado em mufla a 600°C por 2 horas para obtenção do Fe₂O₃, conforme equação 10.



O sobrenadante passou pelo mesmo processo, porém ajustando-se o pH para o definido pela eficiência do Cr^{3+} , ocorrendo precipitação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, seguido de filtração. O filtrado passou por calcinação em mufla a 600°C por 2 horas para obtenção do Cr_2O_3 , conforme equação 11.



Ambos os óxidos foram diluídos com HNO_3 concentrado sob aquecimento e passaram por determinação de Fe e Cr_{total} para verificar a ocorrência de co-precipitação. Da mesma forma, foi feita análise do sobrenadante do resíduo tratado a fim de identificar se ainda havia metais após a precipitação.

4.4 Encapsulamento dos resíduos de cromo

As vidrarias inutilizadas no laboratório foram o principal insumo empregado na etapa de encapsulamento. Previamente a sua utilização, os materiais coletados passaram por lavagens sucessivas com solução de limpeza (HCl $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ – já empregada na rotina do laboratório) e água destilada, seguida de secagem e moagem.

Ao vidro moído, se juntaram os resíduos de cromo precipitados na etapa anterior em diferentes concentrações, conforme mostra a Tabela 4. A Figura 2 ilustra as misturas antes de serem fundidas.

Tabela 4 – Amostras e suas respectivas concentrações e massas correspondentes

Amostra	[Cr] (%)	Massa total (g)	Massa vidro (g)	Massa Cr_2O_3 (g)
1	0	5,000	5,000	0,000
2	0,5	5,000	4,964	0,036
3	1,0	5,000	4,927	0,073
4	1,5	5,000	3,891	0,109

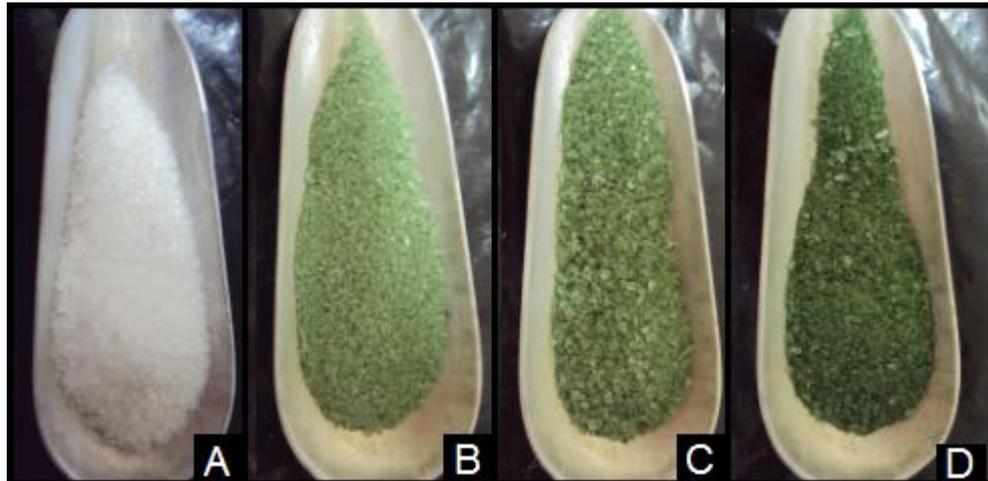


Figura 2 – Resíduos de cromo e vidro moído homogeneizados nas concentrações: A - 0,0% Cr; B - 0,5% Cr; C - 1,0% Cr e D - 1,5% Cr

As misturas foram fundidas por meio de um maçarico em um tijolo refratário moldado conforme a necessidade, que pode ser vista em Figura 3.



Figura 3 – Amostras sendo fundidas em maçarico (A e B) e amostras prontas nas suas diferentes concentrações

4.5 Ensaio para classificação dos resíduos

Os testes foram conduzidos seguindo o protocolo recomendado pela norma NBR 10004:2004, através do ensaio de lixiviação conforme metodologia definida pela NBR 10005:1987, permitindo classificar os materiais vitrificados quanto a sua periculosidade (ASSOCIAÇÃO..., 2004).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Eficiência da precipitação do Fe^{3+} em função do pH

Segundo Vogel (1981, p. 271), a adição de NaOH forma “um precipitado marrom avermelhado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, insolúvel em excesso de reagente”. A precipitação desse metal é fácil, devido “ao produto de solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ser bastante reduzido ($3,8 \times 10^{-38}$), ocorrendo a precipitação completa mesmo em presença de outros íons”.

A Figura 4 mostra o gráfico referente à eficiência de precipitação em função do pH de uma solução 10 g.L^{-1} de Fe^{3+} . Analisando-o, percebe-se que em pH 6 a remoção ultrapassa os 98%, e a partir de pH 7 chega a eficiência de 99,9%, de forma que o excesso de OH^- não influencia na solubilidade do produto formado, em conformidade com a literatura consultada.

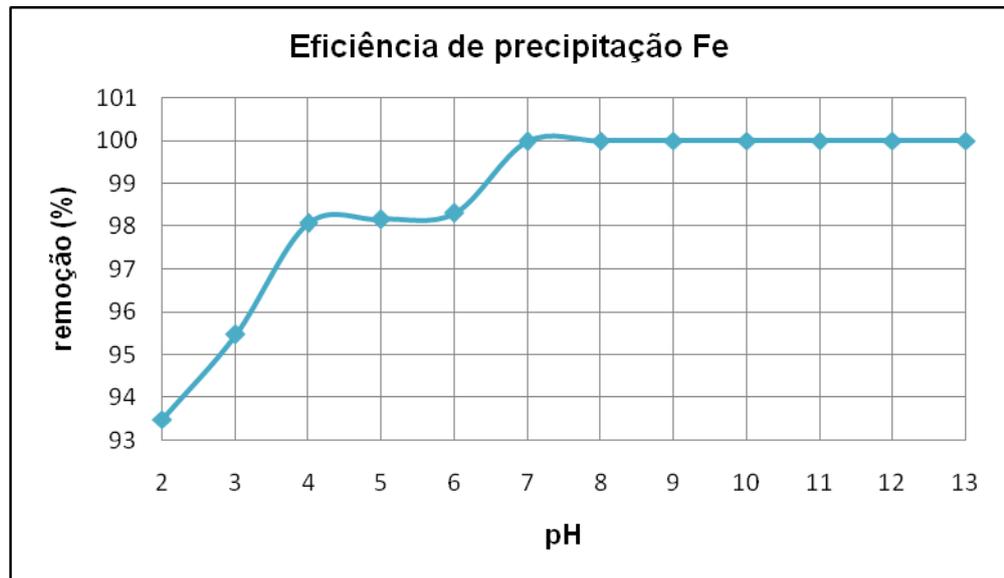


Figura 4 – Gráfico da remoção de ferro (%) em função do pH

A partir da análise do sobrenadante verificou-se que, nesse intervalo de maior eficiência (pH acima de 7) a concentração de Fe^{3+} variou de $0,13$ a $1,85 \text{ mg.L}^{-1}$, valores consideravelmente abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 397, que determina que a concentração máxima de Fe^{3+} para lançamento em corpos hídricos é de 15 mg.L^{-1} (BRASIL, 2008).

O procedimento foi de fácil e rápida realização, onde a precipitação ocorre instantaneamente ao adicionar OH^- , sendo a sua formação claramente visível. A Figura 5 ilustra as etapas desse procedimento.

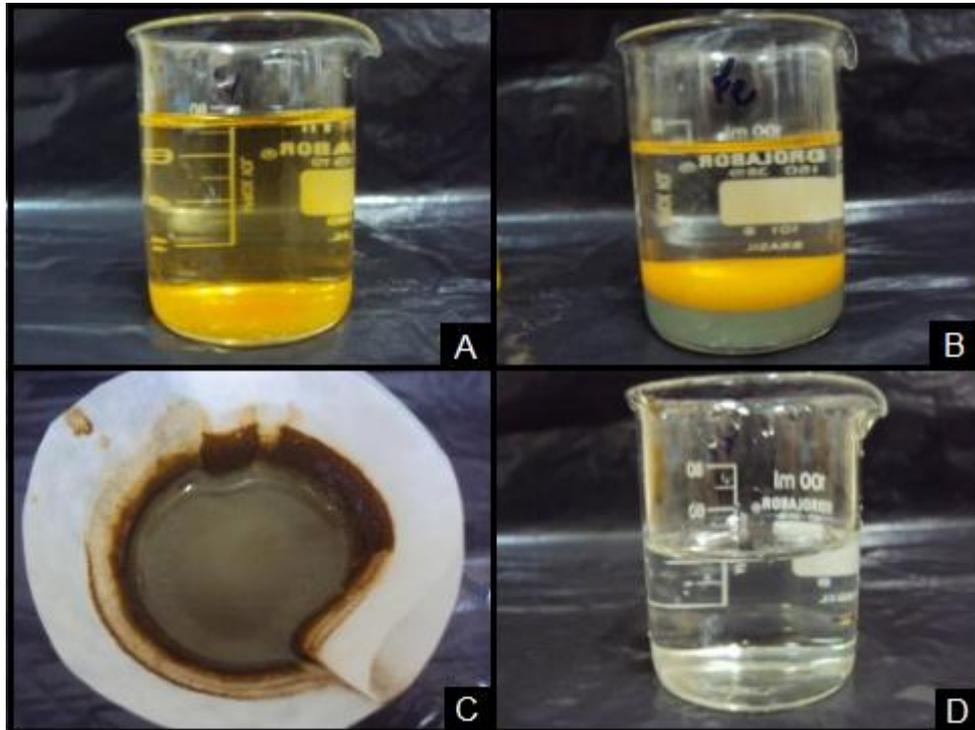


Figura 5 – Etapas da precipitação do ferro: A – solução sem tratamento; B – solução com precipitado decantado; C – filtrado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$; D – solução após tratamento

5.2 Eficiência da precipitação do Cr^{3+} em função do pH

De acordo com Vogel (1981 p. 282), a reação de precipitação do Cr^{3+} a partir da adição de OH^- “é reversível com a adição de ácidos e em excesso de reagente o precipitado dissolve-se facilmente, formando íons cromito $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ ”.

A Figura 6 exibe o gráfico da eficiência de remoção *versus* pH de uma solução 10 g.L^{-1} de Cr. É possível observar que a maior eficiência situa-se entre os valores de pH 8 a 11, que removeu entre 93,3% a 97,6% do Cr_{total} em solução. Mesmo que tenha sido uma remoção significativa, foi possível avaliar que o melhor intervalo de pH para precipitação química situa-se entre 10 e 11 (97,2% e 97,6%). Ainda assim, o teor de Cr_{total} no líquido sobrenadante manteve-se em níveis superiores ao especificado pela Resolução CONAMA 397, que é de 1 mg.L^{-1} , onde nesse caso, a remoção necessária seria de 99,99% (BRASIL, 2008).

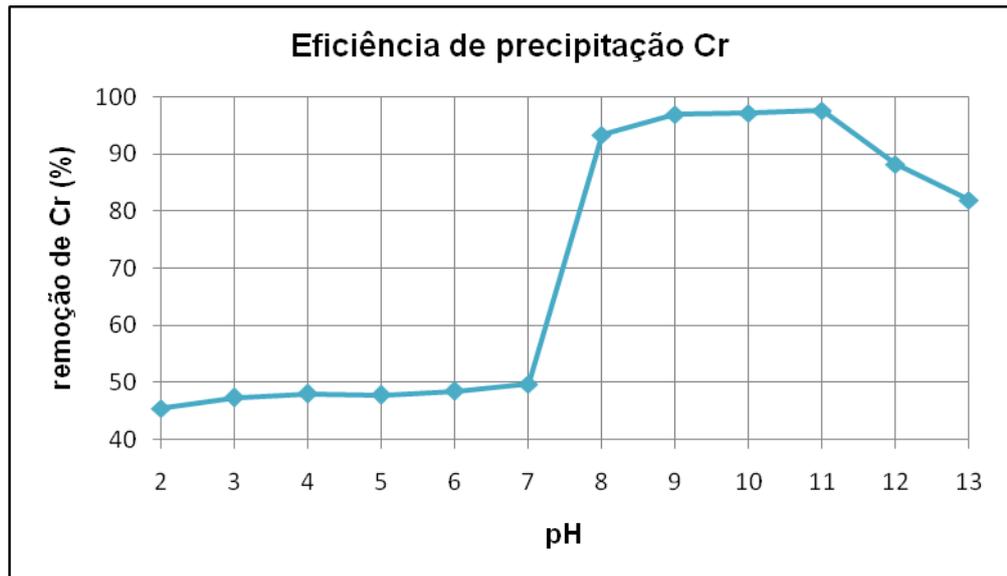


Figura 6 – Gráfico da remoção do cromo em função do pH

Com o aumento do pH acima de 11, percebeu-se uma queda na eficiência de remoção, acordando com a literatura consultada, de forma que o excesso de OH^- reage com $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e forma $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, que é solúvel e impossibilita sua remoção.

As quatro amostras com melhor porcentagem de remoção (pH 8 a 11) passaram por uma segunda precipitação, com nova adição de NaOH gota a gota até formação visível de precipitado, objetivando remover o residual de cromo presente e enquadrá-las no limite imposto pela legislação vigente. Como pode se observar em Tabela 5, mesmo conseguindo minimizar ainda mais o teor de Cr_{total} , os valores ainda ficaram superiores ao permitido pela legislação.

Tabela 5 – Concentração de cromo após o tratamento

pH	$[\text{Cr}^{3+}]$ máxima permitido (mg.L^{-1})	$[\text{Cr}_{\text{total}}]$ primeira precipitação (mg.L^{-1})	$[\text{Cr}_{\text{total}}]$ segunda precipitação (mg.L^{-1})	Eficiência (%)
8	1,00	663,67	41,23	99,51
9	1,00	308,11	37,96	99,64
10	1,00	280,33	33,21	99,67
11	1,00	235,89	29,82	99,79

Possivelmente, no preparo da solução, nem todo Cr^{6+} foi reduzido para Cr^{3+} . Dessa forma esse residual não precipita e acaba por ser quantificado no momento da análise do sobrenadante, que determina Cr_{total} . Sendo assim, considerou-se que o melhor pH foi o de maior porcentagem de remoção (entre 10 e 11), mesmo não enquadrando-se no limite.

A precipitação do Cr^{3+} foi trabalhosa e de difícil realização quando comparada ao procedimento realizado com o Fe^{3+} . A reação ocorre mais lentamente, o que acaba por vezes dificultando a visualização da formação do precipitado. Embora tenha tido uma eficiência alta, não foi possível enquadrar esse resíduo nos parâmetros da legislação vigente. A Figura 7 ilustra as etapas do procedimento.

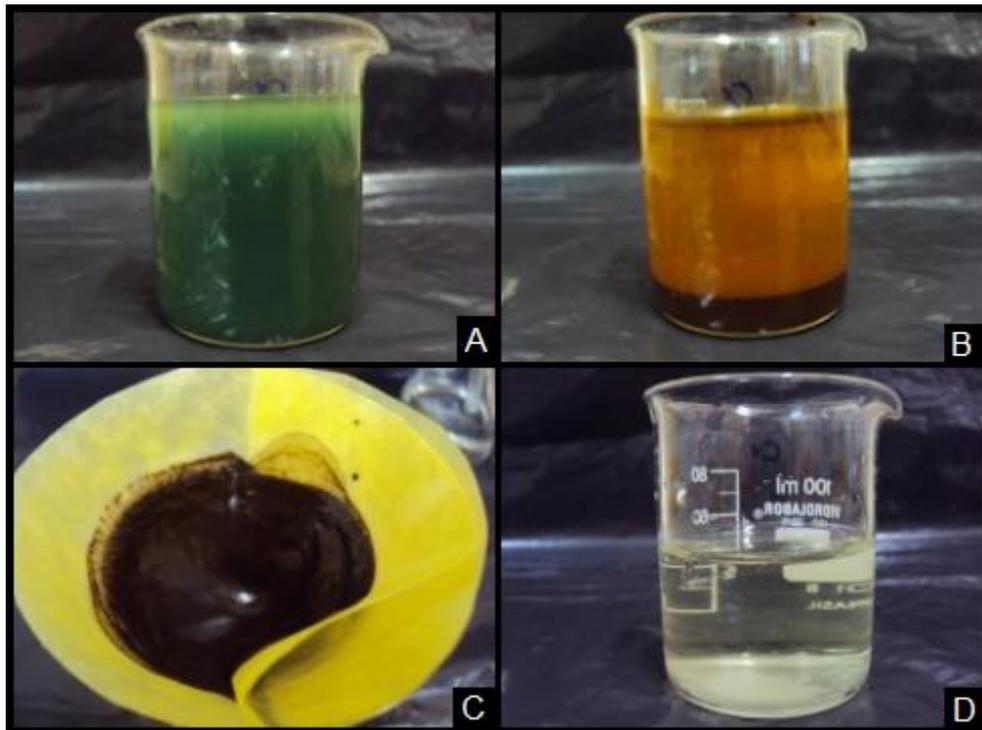


Figura 7 - Etapas da precipitação do cromo: A – solução sem tratamento; B – solução com precipitado decantado; C – filtrado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$; D – solução após tratamento

5.3 Precipitação e tratamento do resíduo

Após avaliação dos resultados da eficiência de remoção de Cr^{3+} e Fe^{3+} , foi possível determinar os caminhos possíveis para a remoção dos metais presentes no resíduo em separado.

Analisando os resultados, levantaram-se dois procedimentos possíveis para separação dos metais. O primeiro consistia em elevar o pH do resíduo a 14, de forma que os dois metais precipitariam durante essa elevação, onde o excesso de íons OH^- acabaria por solubilizar o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ em forma de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ e o Fe^{3+} continuaria precipitado na forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$, visto que o excesso do agente precipitante

não interfere no produto formado. Assim, a solução formada passaria por um processo de filtração (retendo o $\text{Fe}(\text{OH})_3$) e o sobrenadante passaria por uma diminuição do pH entre 10 e 11 para precipitação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$. O segundo procedimento baseava-se na separação pela precipitação somente do íon Fe^{3+} em pH 7 (onde a eficiência chegou perto de 100%), passando por filtração, e o sobrenadante sofreria uma elevação de pH entre 10 e 11 para então remover o Cr^{3+} .

Em função do pouco tempo disponível para execução do trabalho, optou-se pela realização de um único procedimento, escolhendo-se o segundo. Essa escolha se deu considerando o fato de que possivelmente o primeiro não seria muito eficiente na solubilização do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ em excesso de OH^- , não separando por completo os dois metais. A Figura 8 ilustra as etapas do procedimento.

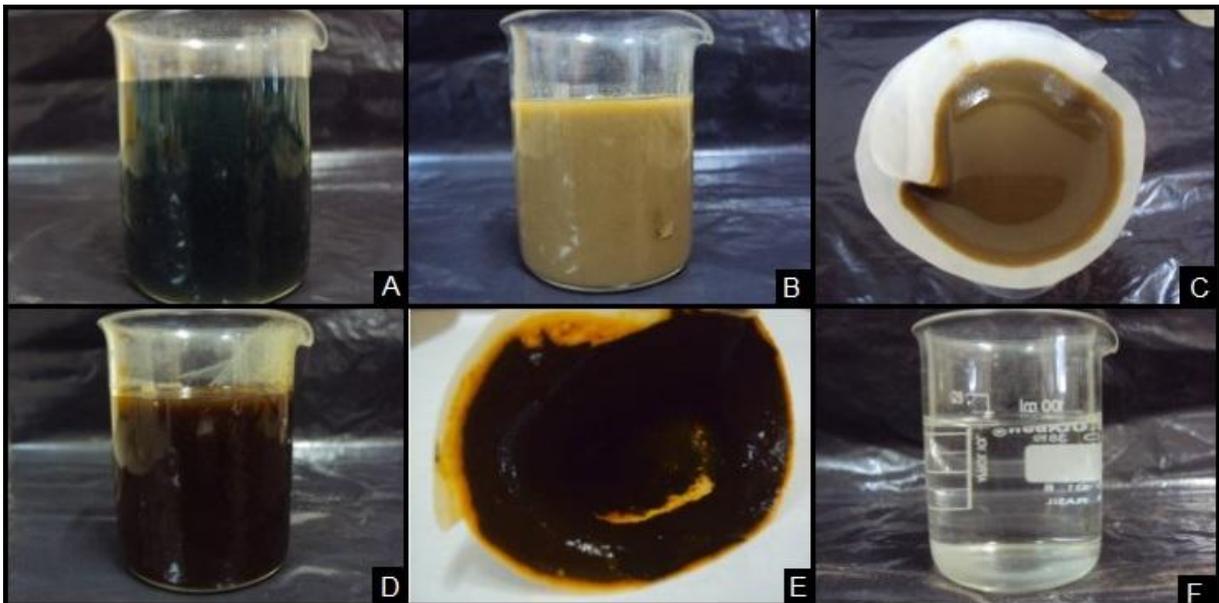


Figura 8 - Etapas do tratamento do resíduo: A – resíduo sem tratamento; B – resíduo em pH 7; C – filtrado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$; D – sobrenadante em pH 11; E – filtrado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$; F – resíduo após tratamento

O sobrenadante final do procedimento passou por análise de determinação dos metais para verificar se o tratamento foi eficaz. Avaliando os resultados, verifica-se que a concentração de ferro enquadrou-se abaixo do limite, enquanto que o cromo residual ainda possuía elevadas concentrações. Sendo assim, o sobrenadante passou por um novo procedimento, baseado em Vogel (1981), que afirma que o aquecimento e adição de algumas gotas de NaOH promovem mais facilmente a precipitação, seguido de filtração. Dessa forma, a concentração de

cromo enquadra-se no limite estabelecido e pode ser descartado. Os resultados referentes a esta etapa encontram-se em Tabela 6 abaixo.

Avalia-se, portanto, que o método utilizado foi eficaz para a remoção dos metais, visto que as concentrações ao fim do tratamento encontram-se abaixo do limite estabelecido.

Tabela 6 – Resultado da análise do sobrenadante do tratamento do resíduo

Metal	[] máxima permitida (mg.L ⁻¹)	[] sobrenadante (mg.L ⁻¹)	[] sobrenadante após aquecimento (mg.L ⁻¹)
Ferro	15	12,4	*
Cromo	1	210,6	0,92

* Não foi determinada concentração de ferro nesta etapa, visto que a mesma já se enquadrava no limite antes do procedimento.

Os hidróxidos filtrados durante o tratamento passaram por calcinação para obtenção dos respectivos óxidos (Figura 9) em mufla a 600 °C por 2 horas. Segundo Vogel (1981), “o óxido calcinado é dificilmente solúvel em ácidos diluídos, mas dissolve-se por ebulição prolongada com ácido clorídrico concentrado.” Sendo assim, diluíram-se (em separado) os dois compostos calcinados no ácido recomendado pela literatura sob aquecimento até o momento em que se diluíram. Após esse procedimento, fez-se a determinação de Cr no precipitado de Fe e vice-versa, buscando verificar se houve co-precipitação durante o processo de remoção dos metais.

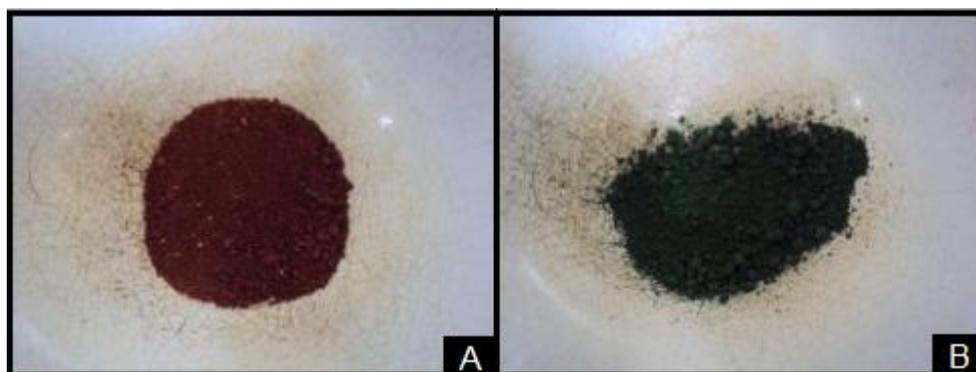


Figura 9 – Filtrados de hidróxidos precipitados do resíduo: A – Óxido de ferro; B – Óxido de cromo

Os resultados estão expressos em Tabela 7, que mostram que a precipitação do Fe ocorreu de modo bastante eficiente, de forma que no resíduo

calcinado de Cr, existiram baixíssimas concentrações de Fe. Entretanto, uma co-precipitação do Cr ocorreu juntamente ao Fe na primeira etapa.

Tabela 7 – Determinação da co-precipitação

Precipitado	[Cr] (mg.L ⁻¹)	[Fe] (mg.L ⁻¹)
Ferro	14,72	-
Cromo	-	0,85

5.4 Ensaio para a classificação dos resíduos

Em Tabela 8 estão dispostos os resultados referentes ao ensaio de lixiviação realizado nas amostras dos materiais vitrificados. A partir desse procedimento, pode-se classificar o resíduo como Classe I – Perigoso ou Classe II – Não Perigoso.

Tabela 8 – Resultados do ensaio de lixiviação

[Cr] (%)	Limite máximo permitido (mg.L ⁻¹)	[Cr] lixiviado (mg.L ⁻¹)
0	5	0
0,5	5	39,7
1,0	5	92,8
1,5	5	123,5

Analisando os resultados, segundo o método proposto pela NBR 10005, o material classifica-se como Classe I – Perigoso, uma vez que a lixiviação foi superior ao valor máximo permitido no Anexo F da norma ABNT NBR 10004, em todas as concentrações de Cr incorporadas. Segundo ASSOCIAÇÃO... (2004, p. 3):

“um resíduo é caracterizado como tóxico se uma amostra representativa dele apresentar uma das seguintes propriedades:

a) Quando o extrato obtido desta amostra, segundo ABNT NBR 10005, contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no anexo F. Neste caso, o resíduo deve ser caracterizado como tóxico com base no ensaio de lixiviação. [...]

b) Possui uma ou mais substâncias constantes no anexo C e apresentar toxicidade. Para avaliação dessa toxicidade, devem ser considerados os seguintes fatores:

- extensão em que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, é capaz de bioacumulação nos ecossistemas; [...]

Sendo assim, pode-se afirmar que o procedimento adotado para a etapa de encapsulamento não foi eficiente, já que o resíduo foi enquadrado como Perigoso. Visivelmente nota-se que a vitrificação, por meio de maçarico, foi mais superficial, não havendo uma fundição homogênea do material.

CONCLUSÃO

O tratamento e disposição final de resíduos laboratoriais é um tema que vem sido discutido com mais vigor nos últimos tempos, e que se caracteriza por uma postura voltada para a preservação ambiental. A conscientização acerca disso está cada vez mais ampla e as universidades não podem adotar uma postura de incoerência quanto a essa questão, onde o gerenciamento dos resíduos gerados é um dever para com a sociedade.

A análise de determinação de matéria orgânica do solo gera um resíduo com carga altamente poluente a base de ferro e cromo, por serem metais pesados e, conseqüentemente, nocivos aos seres vivos. O tratamento desse resíduo é imprescindível e necessita de maior conscientização dos seus geradores, que na maioria das vezes os despejam sem nenhum tratamento prévio em locais inapropriados para esse fim.

A forma de tratamento descrita nesse trabalho é eficaz, de fácil realização e não desprende de muito tempo, sendo assim, possível de ser introduzido à rotina do laboratório. Ao fim desse procedimento, se tem óxidos que podem ser utilizados nos laboratórios didáticos da universidade. Caso essa alternativa não seja viável, outro destino seria o encaminhamento para aterros, onde os custos são calculados por volume de resíduo. Sendo assim, o tratamento reduz significamente o volume que, genericamente, de 180 litros mensais de resíduo se extraem aproximadamente 5,3 kg de óxidos, havendo uma redução de custos considerável.

Quando remetida ao encapsulamento, avalia-se que a forma em que foi procedido a vitrificação não foi eficiente, já que os resultados de lixiviação enquadraram-no como Classe I – Perigoso. Outros estudos já realizados, mostram que esta forma de destinação de resíduos de metais é hoje uma das melhores opções tecnológicas disponíveis. Porém, é necessário reavaliar a forma de vitrificação, ou ajustar as variáveis como tempo e temperatura, de forma que isso possa fixar melhor os compostos no vidro.

Avaliando o trabalho como um todo, conclui-se que os objetivos dessa pesquisa foram parcialmente atingidos, uma vez que o tratamento do resíduo foi eficaz tornando-o passivo de destino correto e a separação dos metais poluentes foi conseguida, mesmo com uma pequena co-precipitação. Porém o encapsulamento em vidro não foi eficaz e requer uma reavaliação do seu procedimento.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resoluções do Conama**. Brasília, DF, 2006.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial de União República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 2005.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 397, de 3 de abril de 2008. **Diário Oficial de União República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 2008.

_____. Ministério do Meio Ambiente. **Resoluções do Conama**. Brasília, DF, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10.005**: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 13740**: Água - Determinação de cromo total - Método colorimétrico da s-difenilcarbazida. Rio de Janeiro, 1996.

ABREU, D. G.; IAMAMOTO, Y. Relato de uma experiência pedagógica no ensino de química: formação profissional com responsabilidade ambiental. **Química Nova**, V. 26, n. 4, p.582-584, 2002.

AFONSO, J. C. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final **Química Nova**. V. 26, n. 4, p. 602-611, 2002.

ALLISON, L. E. Organic Carbon, IN: BLACK, C. A., eds. **Methods of soil analysis**. Agronomy series no. 9. ASA, Madison, 1965. P. 1367-1379.

DALCIN, M. G. **Redução de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo**. 2009. 84f. Dissertação – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

DELBIANCO, F. S.: Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2003.

DUFFUS, J. H. “Heavy Metals” – a Meaningless Term? IUPAC Technical Report. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n 5, p 793-807, 2002.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. 2004. 91f. Dissertação – Instituto Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FRANCO, D. V. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente**. 2008. 160f. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

GIANNETTI, B.F.; ALMEIDA, C.M.V.B.; BONILLA, S.H.; VENDRAMETO, O. **Apostila do Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista**. Disponível em: <<http://www.hottopos.com.br/regeq8/biaggio.htm>> Acesso em: 22/abr/2011.

GOMES, M. R.; ROGERO M. M.; TIRAPGUI, J. Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico. **Revista brasileira de medicina do esporte**. Rio de Janeiro. v.11, n.5, set/out. 2005.

GROMBONI, C. F. et al. Evaluation of metabisulfite and a commercial steel wool for removing chromium(VI) from wastewater. **Environmental chemistry letters**. v.8, n.1, p. 73-77, 2010.

GUEDES, Í. M. **Metais pesados em solos: ocorrência**. Disponível em: <<http://scienceblogs.com.br/geofagos/2008/07metais-pesados-em-solos-ocorrencia.php>> Acesso em: 15 nov. 2010.

HECKMANN, Ben H. **Utilização de esponja de aço para tratamento de resíduos contendo cromo hexavalente**. 2010. 73f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

HSDB, Chromium elemental. 2002. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~EPMBaa:1>>. Acesso em: 1 mai. 2011.

IARC, **Volume 49 chromium, nickel and welding**: Summary of data reported and evaluation. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 1997.

JARDIM, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**. São Paulo, vol. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.

GIOVANNINI, J. G.; TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A., **Avaliação das técnicas de precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação conjunta de resíduos líquidos contendo cromo e vidrarias de laboratório**. Revista Brasileira de Ciências Ambientais – número 8 2007

LEE, J. D., **Química inorgânica não tão concisa**. 5.ed. Tradução:Henrique E. Toma, et al. São Paulo:Blucher, 1999.

LEGISLAÇÃO AMBIENTAL. São Paulo: Pinheiro Neto Advogados, 2007. 5p.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (Brasil). **Acolhimento e classificação de risco nos serviços de urgência**. Brasília: Ministério da Saúde, 2009.

MOTA, S. **Preservação e conservação de recursos hídricos**. 2.ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

NELSON, D. W. E SOMMERS, L. E. **Total carbon, organic carbon and organic matter.** Methods of soil analysis: Chemical methods. Part3, Madison, Soil Science Society of America, 1996. P. 961-1010.

NOVAIS, R. F. **Tópicos em ciência do solo.** V. 1. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000

PACHECO, E.; HEMAIS, C. **Tratamento de resíduos gerados em laboratórios de polímeros: um caso bem sucedido de parceria universidade-empresa.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* V. 13, n. 1, p. 14-21, 2003.

PEREIRA, P. S., et al. **Resíduos Químicos: Gerenciamento em Instituições de Ensino e Pesquisa.** Ribeirão Preto, 2008. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/uruguay30/BR10551_Pereira.pdf> Acesso em: 22 abr. 2011.

PIMENTEL, M. A. **Controle da dosagem de metabissulfito de sódio em efluentes contendo cromo hexavalente.** 2003. 115f. Tese - Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2003.

RODRIGUES, M. L. **Ordem, distribuição e mobilidade potencial de metais pesados em ambientes fluvial impactado por cortumes.** 2007. 255f. Tese – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

RUSSEL, J. B., **Química Geral.** 2.ed, São Paulo: McGraw Hill, 1994, 2 v.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, Mônica C.; PAIVA, Paulo R. **Cromita.** Rochas e minerais industriais - capítulo 16. CETEM. Coordenação de Processos. Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, C. S.; PEDROZO, Maria F. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos.** Série cadernos de referência ambiental, v.5. Salvador: CRA, 2001.

SOARES, R. B. R. **Impacto Ambiental.** Disponível em: <<http://educar.sc.usp.br/biologia/textos/impacto.htm>>. Acesso em: 19 out. 2010.

TSUTIYA, M. T.. **Metais Pesados: O Principal Fator Limitante para o Uso Agrícola de Biossólidos das Estações de Tratamento de Esgotos.** São Paulo, 1999. Disponível em: < www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST108/I-140-Metais%2520Pesados.doc> Acesso em: out. 2010

VOGEL, A. I., **Química Analítica Qualitativa.** São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WEBELEMENTS. Disponível em: <<http://www.webelements.com/chromium/history.html>>. Acesso em: 5 mar. 2011.

WHO, **Environmental health criteria 61.** Chromium. Geneva, 1988. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>>. Acesso em: 1 mai. 2011.

ZANCANARO, J., O., LANNES, S. C. S. **Resíduos Laboratoriais.** Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 42, n. 3, 2006.